





HYDROGEN GAS SENSOR

Patent number: JP2001215214
Publication date: 2001-08-10
Inventor: NADANAMI NORIHIKO; ISHIDA NOBORU; OSHIMA TAKAFUMI; KONDO TOMONORI; INOUE TAKAHARU
Applicant: NGK SPARK PLUG CO
Classification:
- **international:** G01N27/416; G01N27/41; G01N27/406
- **european:** G01N27/407C2; G01N33/00D2D4H
Application number: JP20000307375 20001006
Priority number(s): JP20000307375 20001006; JP19990333422 19991124

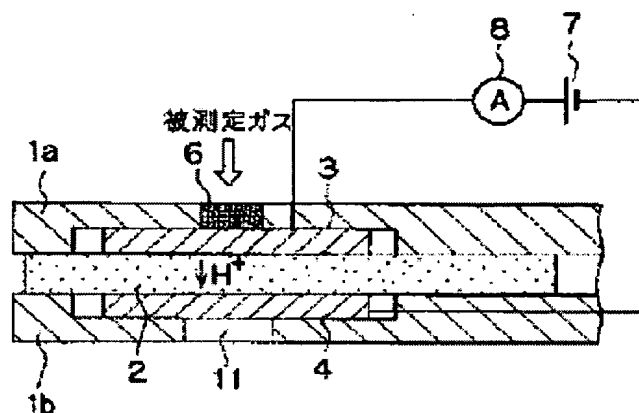
Also published as:

 EP1103807 (A)
 US6652723 (B)
 EP1103807 (A)
 CA2326210 (A)

Report a data error he

Abstract of JP2001215214

PROBLEM TO BE SOLVED: To precisely measure a hydrogen gas concentration in a measured gas atmosphere in which various disturbing gases such as H₂O and CO are exists.
SOLUTION: In this sensor, a layer containing a polymer electrolyte is formed by reducing a flow cross-sectional area in a diffusion rate determining part 6, by widening electrode areas of a first electrode 3 and a second electrode 4, and/or by applying, onto electrode surfaces of the first electrode 3 and the second electrode 4, a solution containing the polymer electrolyte of a quality same to a proton conducting layer 2, and a proton conducting capacity from the first electrode 3 to the second electrode 4 is sufficiently high compared with a proton quantity drawn out from a hydrogen gas amount introduced onto the first electrode 3 via the diffusion rate determining part 6.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-215214

(P 2 0 0 1 - 2 1 5 2 1 4 A)

(43) 公開日 平成13年8月10日 (2001.8.10)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)		
G01N 27/416		G01N 27/46	311	H	2G004
27/41			325	L	
27/406			325	H	
		27/58		Z	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全12頁)

(21) 出願番号	特願2000-307375 (P 2000-307375)	(71) 出願人	000004547 日本特殊陶業株式会社 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号
(22) 出願日	平成12年10月6日 (2000.10.6)	(72) 発明者	灘浪 紀彦 名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平11-333422	(72) 発明者	石田 昇 名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内
(32) 優先日	平成11年11月24日 (1999.11.24)	(74) 代理人	100080816 弁理士 加藤 朝道
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

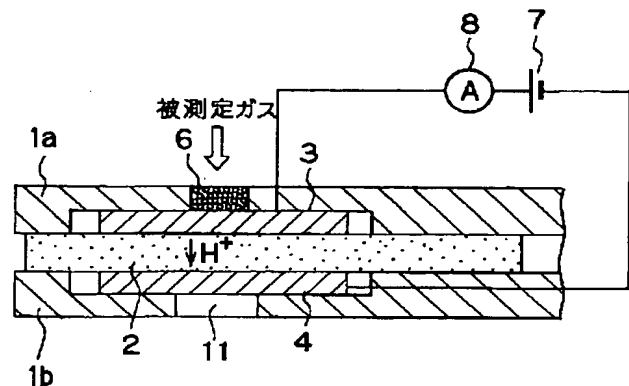
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素ガスセンサ

(57) 【要約】

【課題】 種々の妨害ガス、例えば、 H_2O 、 CO 等が存在している被測定ガス雰囲気において、水素ガス濃度を精度良く測定することができる水素ガスセンサの提供。

【解決手段】 拡散律速部6の流れ断面積が小さいこと、第1電極3、第2電極4の電極面積が大きいこと、及び／又は第1電極3、第2電極4の電極表面にプロトン伝導層2と同質の高分子電解質を含む溶液を塗布することにより、この高分子電解質を含む層が形成され、拡散律速部6を介して第1電極3上に導入される水素ガス量から導き出されるプロトン量に比べて、第1電極3から第2電極4へのプロトン伝導能力が十分に大きい水素ガスセンサである。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 高分子電解質からなるプロトン伝導層に接して設けられた第 1 電極及び第 2 電極と、被測定ガス雰囲気と前記第 1 電極間に設けられた拡散律速部とを有し、

被測定ガス雰囲気から前記拡散律速部を介して第 1 電極上に導入された水素ガスを、前記第 1、第 2 電極間に電圧を印加することにより解離または分解もしくは反応させ、発生したプロトンが前記プロトン伝導層を介して該第 1 電極側から該第 2 電極側へ伝導することにより流れる限界電流に基づいて水素ガス濃度が求められる水素ガスセンサであって、

前記拡散律速部を介して第 1 電極上に導入される水素ガス量から導き出されるプロトン量に比べて、第 1 電極側から第 2 電極側へのプロトン伝導能力が大きいことを特徴とする水素ガスセンサ。

【請求項 2】 高分子電解質からなるプロトン伝導層に接して設けられた第 1 電極、第 2 電極及び参照電極と、被測定ガス雰囲気と前記第 1 電極間に設けられた拡散律速部とを有し、前記第 1 電極と前記参照電極間の電位差が一定になるよう前記第 1、第 2 電極間に電圧を印加することにより、該第 1 電極又は第 2 電極上で水素ガスを解離または分解もしくは反応させ、発生したプロトンが前記プロトン伝導層を伝導することにより流れる限界電流に基づいて水素ガス濃度が求められる水素ガスセンサであって、

前記拡散律速部を介して第 1 電極上に導入される水素ガス量から導き出されるプロトン量に比べて、第 1 電極側から第 2 電極側へのプロトン伝導能力が大きいことを特徴とする水素ガスセンサ。

【請求項 3】 前記プロトン伝導能力が実質的に H_2O 濃度または CO 濃度の影響を受けないことを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の水素ガスセンサ。

【請求項 4】 前記プロトン伝導層と前記第 1 電極及び／又は前記第 2 電極との界面に、高分子電解質を含む溶液を塗布することにより該高分子電解質を含む層が形成されてなることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか一記載の水素ガスセンサ。

【請求項 5】 前記第 1 電極と前記第 2 電極が前記プロトン伝導層を挟んで対向して形成されたことを特徴とする請求項 1～4 のいずれか一記載の水素ガスセンサ。

【請求項 6】 プロトン伝導にとって過酷な条件下において、前記拡散律速部のガス拡散抵抗を十分に小さくして、前記第 1 電極と前記第 2 電極間に十分な電圧を印加した際に該両電極間に流れる電流値(a)を測定し、一方、プロトン伝導にとって良好な条件下において、前記拡散律速部のガス拡散抵抗を大きくして、前記第 1 電極と前記第 2 電極間に十分な電圧を印加した際に該両電極間に流れる限界電流値(b)を測定し、

上記両測定結果に基づいて前記電流値(a)>前記限界電流値(b)となるよう、前記拡散律速部のガス拡散抵抗が設定されたことを特徴とする請求項 1～5 のいずれか一記載の水素ガスセンサ。

【請求項 7】 固体高分子型燃料電池の燃料ガス中の水素ガス濃度測定に用いられることを特徴とする請求項 1～6 のいずれか一記載の水素ガスセンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、水素ガスセンサに関し、特に、燃料電池に適用される燃料ガス中の水素ガス濃度を測定するために好ましく用いられる水素ガスセンサに関する。

【0002】

【従来の技術】 地球規模の環境悪化が問題視される中、高効率で、クリーンな動力源として燃料電池の研究が近年盛んに行われている。その中で、低温作動、高出力密度等の利点により、自動車用の燃料電池として固体高分子型燃料電池 (PEFC) が期待されている。この場合、燃料ガスとして、メタノール等の改質ガスの使用が有望であるが、より効率等を向上させる為に、改質ガス中の水素ガス濃度を直接検知できる水素ガスセンサが必要になってくる。

【0003】 上記水素ガスセンサは、水素リッチの雰囲気中で用いられるため、作動温度が低いこと(約100℃以下)が求められる。このような低温作動型センサとして、例えば、特公平7-31153号公報には、絶縁基材上に作用電極、対向電極及び参照電極を設置し、これら3つの電極をガス透過性のプロトン伝導体膜、詳細には、フッ素系樹脂の一種である「Nafion」(登録商標、デュポン社製)により一体的に覆った構造のセンサが開示されている。この「Nafion」は、低温作動可能なプロトン伝導体であり、固体高分子型燃料電池の一部にも使用されているものである。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、本発明者らは、上記特公平7-31153号公報に開示されたガスセンサのように「Nafion」をプロトン伝導体として用いた場合、雰囲気中の H_2O 濃度にセンサ出力が依存してしまい、正確な測定が困難になることを見出した。さらに、本発明者らは、この原因が、プロトンが「Nafion」中を H_2O 分子を伴って伝導するためであること、このため、被測定ガス雰囲気中の H_2O 濃度によって、プロトン伝導度に変化してしまうためであることを見出した。すなわち、「Nafion」をプロトン伝導体として用いる場合、被測定ガス雰囲気中の H_2O 濃度にセンサ出力が依存し、特に H_2O 濃度が低い場合にはセンサ出力が大きく低下してしまうこととなる。

【0005】 さらに、本発明者らは、低温で活性の高い電極(触媒)として多孔質 Pt 電極が一般的に知られて

10

20

30

40

50

いるが（例えば、燃料電池にも使用されている）、この Pt 電極が CO 濃度の高い雰囲気（以下、CO 濃度）に晒されると CO が Pt 電極上に吸着してしまい、すなわち CO 被毒を受けてセンサ出力が著しく低下してしまうことを見出した。

【0006】また、燃料電池においては、発電効率を上げるために加圧された燃料ガスを用いることが多いため、燃料ガス中で使用されるセンサには圧力依存性が小さいことが望まれる。しかし、上記特公平7-31153号公報に記載のセンサでは、作用電極への測定ガスの拡散をガス透過性プロトン導電体膜を介して行っているため、プロトン導電体膜自体の構造によっては大きな圧力依存性を示し、高い測定精度が得られないという問題がある。

【0007】本発明の目的は、種々の妨害ガスの存在下で、水素ガス濃度を精度良く測定することができる水素ガスセンサを提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明による水素ガスセンサは、拡散律速部を介して第1電極上に導入される水素ガス量から導き出されるプロトン量に比べて、第1電極側から第2電極側へのプロトン伝導能力が大きくされている。

【0009】つまり、被測定ガス雰囲気から拡散律速部を介して導入される水素ガスの第1電極上への導入能力に比べて、第1電極側から第2電極側へのプロトン伝導能力に十分な余裕を持たせることにより、被測定ガス雰囲気中の H₂O 濃度が低い場合においても、或いは CO 濃度が高い場合においても、センサ出力の著しい低下を招くことなく正確な水素ガス濃度測定が可能となる。

【0010】本発明は、参照電極を有さないタイプの水素ガスセンサ及び参照電極を有するタイプの水素ガスセンサの双方に適用される。後者のガスセンサにおいては、第1、第2電極間に印加する電圧を、第1電極と参照電極間の電位差が一定となるように、すなわち第1電極上の水素ガス濃度が一定濃度となるように可変制御することができるため、いかなる水素ガス濃度においても最適な電圧を第1、第2電極間に印加することができる。この結果、広い水素ガス濃度範囲で、より精度の良い水素ガス濃度測定が可能となる。

【0011】また、本発明の水素ガスセンサは、H₂O 等と水素ガスとが共存した雰囲気における測定、特に、固体高分子型燃料電池の燃料ガス中の水素ガス濃度測定に好適に用いることができる。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好ましい実施の形態を説明する。

【0013】本発明の好ましい実施の形態においては、プロトン伝導能力に余裕を持たせるため、拡散律速部のガス拡散抵抗を大きくすることが望ましい。これによって、第1電極上に導入される水素ガス量から導き出され

るプロトン量に比べて、相対的にプロトン伝導層のプロトン伝導能力が大きくなる。例えば、拡散律速部のガス拡散方向の長さ（厚さ）を長く（厚く）形成したり、ガス拡散方向に対して垂直な面の断面積（以下、流れ断面積ともいう）を小さくすることにより、拡散律速部のガス拡散抵抗を大きくする。或いは、多孔質体を用いて拡散律速部を構成する場合には、多孔質体の多孔度（気孔径または開気孔率など）を小さくすることにより、拡散律速部のガス拡散抵抗を大きくする。

【0014】水素ガスセンサにおいて、拡散律速部を介して第1電極上に導入される水素ガス量から導き出されないし対応するプロトン量に比べて、第1電極側から第2電極側へのプロトン伝導能力を大きくするために、好ましくは、拡散律速部のガス通過抵抗を次のように設定する。

【0015】〔(1)プロトン伝導条件(A)〕 拡散律速部のガス拡散抵抗を十分に小さくして、すなわち、第1電極上に導入される水素ガス量が十分に大きくなるようにして、しかし、プロトン伝導にとって最も過酷な条件で、例えば、被測定ガス雰囲気中の H₂O 濃度が非常に低い（具体的には、80℃においては10%以下）、或いは CO 濃度が非常に高い（具体的には、1000ppm以上）条件で、第1電極と第2電極間に十分な電圧を印加した際に該両電極間に流れる電流値(a)、すなわち、過酷条件下におけるプロトン伝導能力を測定する。上記の電流値(a)は、必ずしも限界電流値である必要はないが、次に示す条件(B)で印加した電圧と同等またはそれよりも高い電圧（具体的には、50mV以上）を印加されていることが望ましい。

【0016】〔(2)プロトン伝導条件(B)〕 次に、拡散律速部のガス拡散抵抗を大きくして、すなわち、第1電極上に導入される水素ガス量が十分に小さくなるようにして、しかし、プロトン伝導にとって良好な条件で、例えば、被測定ガス雰囲気中の H₂O 濃度が十分に高い（具体的には、80℃においては15%以上、より好ましくは20%以上）、或いは CO 濃度が十分に低い（具体的には、800ppm以下）条件で、第1電極と第2電極間に限界電流を与えるために十分な電圧を印加し、その際に該両電極間に流れる限界電流値(b)、すなわち、良好条件下におけるプロトン伝導能力を測定する。

【0017】〔(3)ガス拡散抵抗の設定条件〕 条件(B)において、拡散律速部のガス拡散抵抗を十分に大きく設定すると、電流値(a) > 限界電流値(b)となる。かくして、この水素ガスセンサは、プロトン伝導にとって最も過酷な条件下でのプロトン伝導能力〔電流値〕 > プロトン伝導にとって良好条件下におけるプロトン伝導能力となるよう構成される。この水素ガスセンサにおいては、常に、プロトン伝導能力が第1電極上に導入される水素ガス量に対応したプロトン伝導量（第1電極上に導入される水素ガス最大量に対応したプロトン伝導最大

10

20

30

40

50

量)を上回ることとなる。

【0018】本発明の好ましい実施の形態においては、プロトン伝導にとって過酷な条件下で第1電極と第2電極間に流れる電流値(c)に対する、プロトン伝導にとって良好な条件下で第1電極と第2電極間に流れる電流値(d)の比 $\{=(\text{電流値}(d)/\text{電流値}(c))\}$ 、又はその逆数 $\{=(\text{電流値}(c)/\text{電流値}(d))\}$ が1に近くなるよう、拡散律速部の拡散抵抗を設定することにより、第1電極と第2電極間に流れる電流値の H_2O 濃度依存性及び CO 濃度依存性を減少させる。好ましくは、 $[\text{H}_2\text{O}=30\%]$ のときに第1電極と第2電極間に流れる限界電流量 $]/[\text{H}_2\text{O}=10\%]$ のときに第1電極と第2電極間に流れる限界電流量]の比を1~1.15の範囲、より好ましくは1~1.1の範囲、或いは1~1.05の範囲となるよう、拡散律速部の拡散抵抗及び/又は第1電極ないし第2電極の電極面積を設定し、或いは第1電極ないし第2電極のプロトン伝導層と接する界面に所定溶液を塗布する。また、好ましくは、 $[\text{CO}=1000\text{ppm}]$ のときに第1電極と第2電極間に流れる限界電流量 $]/[\text{CO}=0\text{ppm}]$ のときに第1電極と第2電極間に流れる限界電流量]の比を0.9~1(逆数をとれば1~1.1)の範囲、より好ましくは0.95~1(逆数をとれば1~1.05)の範囲となるよう、拡散律速部の拡散抵抗及び/又は第1電極ないし第2電極の電極面積を設定し、或いは第1電極ないし第2電極のプロトン伝導層と接する界面に所定溶液を塗布して高分子電解質を含む層を形成する。

【0019】本発明の好ましい実施の形態においては、第1電極及び第2電極を互いにプロトン伝導層を挟んで対向するよう形成する。これによって、第1、第2電極間の抵抗が低減され、プロトン伝導層のプロトン伝導能力が大きくなる。なお、拡散律速部のガス拡散抵抗が大きくなり過ぎると水素ガスセンサの感度が小さくなるため、ある程度の感度を確保する必要がある場合には、第1電極及び/又は第2電極の面積を大きくすることが望ましい。また、十分な感度が確保できる場合には、プロトン伝導層上の同一平面上に第1電極と第2電極を形成することもできる。

【0020】本発明の好ましい実施の形態においては、各電極のプロトン伝導層と接する側(電極とプロトン伝導層の界面)に、プロトン伝導層と同質の高分子電解質を含む溶液を塗布することにより高分子電解質を含む層を形成する。これによって、電極に担持された触媒成分とプロトン伝導層との接触面積が増大し、プロトン伝導能力がさらに高まる。また、プロトン伝導層の厚さを薄くすることにより、プロトン伝導能力を大きくすることもできる。

【0021】本発明の好ましい実施の形態において、高分子電解質のプロトン伝導層として、比較的低温、例えば150℃以下、好ましくは130℃以下、さらに好ま

しくは80℃付近で十分に作動するもの、例えば樹脂系の固体高分子電解質から形成されたものが用いられる。

【0022】本発明の好ましい実施の形態においては、プロトン伝導層の材質としてフッ素系樹脂の中から選ばれる一種又は二種以上が用いられ、具体的な例として「Nafion」(登録商標、デュポン社製)が用いられる。

【0023】本発明の好ましい実施の形態においては、各電極は、プロトン伝導層に接する側にPt等の触媒を担持したカーボン等から主としてなる多孔質電極によって構成される。

【0024】本発明の好ましい実施の形態において、プロトン伝導層、各電極及び拡散律速部は支持体により支持され、一体の水素ガスセンサを構成する。支持体は、アルミナセラミックス等の無機絶縁体または樹脂等からなる有機絶縁体から構成される。また、拡散律速部は、好ましくは、ガス透過性を有する多孔質アルミナセラミックス等で形成し、或いは、緻密体からなる支持体の一部に形成された流れ断面積の小さな孔、例えば極細な開口径を有する一以上の貫通孔により構成してもよい。そのような微細な貫通孔は、例えば、レーザ加工法や超音波加工法等を用いて形成することができ、レーザ加工法ではレーザの照射径や出力、時間等を制御することによって開口径を調整すればよい。上記多孔質体の平均気孔径や貫通孔の開口径(直径)は1 μm 以上であることが好ましく、このようにすることによりクヌーセン拡散の領域外でガスの拡散が進むため、圧力依存性を小さくすることができる。

【0025】本発明の水素ガスセンサは、プロトン伝導層及び各電極を支持体により物理的に挟み込み、プロトン伝導層に各電極を接触させることによって、製造することができる。また、ホットプレスにより、プロトン伝導層に各電極を接着させてもよい。

【0026】本発明による参照電極を有さないタイプの水素ガスセンサはその好ましい実施の形態において、プロトン伝導層、第1電極、第2電極及び拡散律速部を支持する支持体を有する。或いは、本発明による参照電極を有するタイプの水素ガスセンサはその好ましい実施の形態において、プロトン伝導層、第1電極、第2電極、参照電極及び拡散律速部を支持する支持体を有する。

【0027】

【実施例】以上説明した本発明の好ましい実施の形態をさらに明確化するために、以下図面を参照して、本発明の一実施例を説明する。

【0028】まず、本発明に係る水素ガスセンサの構造を説明する。図1は、この水素ガスセンサの構造を説明するための要部断面図である。図1を参照すると、この水素ガスセンサにおいては、プロトン伝導層2を挟んでプロトン伝導層2の異なる面上に、第1電極3、第2電極4がそれぞれ設置されている。さらに、第1電極3、第2電極4は、上部支持体1a、下部支持体1bによっ

て上下からそれぞれ挟み込まれている。上部支持体 1 a 中、第 1 電極 3 上には、拡散律速部 6 が形成されている。拡散律速部 6 は、第 1 電極 3 と被測定ガス雰囲気との間に位置するように設けられ、第 2 電極 4 は、下部支持体 1 b 中に形成された空孔 1 1 を介して被測定ガス雰囲気に接する。

【0029】第 1 電極 3、第 2 電極 4 間には、リード部を介して、電源 7 及び電流計 8 が互いに直列に接続され、第 1 電極 3、第 2 電極 4 間に電圧を印加すること、及び第 1 電極 3、第 2 電極 4 間に流れる電流を測定することが可能とされている。

【0030】次に、引き続き図 1 を参照して、この水素ガスセンサの測定原理を説明する。

【0031】(1) 拡散律速部 6 を通って第 1 電極 3 上に到達した水素ガスは、第 1 電極 3 に担持されている Pt 等の触媒成分による触媒作用と、第 1 電極 3、第 2 電極 4 間への電圧の印加によりプロトンに解離される。

(2) 発生したプロトンは、プロトン伝導層 2 を通って第 2 電極 4 の方へ伝導され、第 2 電極 4 上で再び水素ガスになって空孔 1 1 を通じて被測定ガス雰囲気に拡散していく。このとき、第 1 電極 3、第 2 電極 4 間に流れる電流は、上記印加電圧が限界電流を与えるほど十分に大きい場合、水素ガス濃度に基本的な比例するため、この限界電流を電流計 8 によって検出することにより、水素ガス濃度測定が可能になる。

【0032】次に、以上説明した水素ガスセンサ（図 1 参照）を用いて、水素ガス濃度の測定を行った。但し、上記水素ガスセンサにおいて、プロトン伝導層として上述の「Nafion」を用い、第 1、第 2 電極としてプロトン伝導層に接する側に Pt 等の触媒を担持した多孔質カーボン電極を用い、支持体として緻密なアルミナセラミックス、及び拡散律速部として多孔質なアルミナセラミックスを用いた。

【0033】〔測定 1〕まず、種々の水素ガス濃度（被測定ガス中の水素ガス濃度）において、第 1 電極 3、第 2 電極 4 間への印加電圧を変化させて、第 1 電極 3、第 2 電極 4 間に流れる電流を測定した。測定条件は以下のとおりである。

【0034】＜測定条件＞

〔ガス組成：H₂=0~40%、CO₂=15%、H₂O=25%、N₂=bal.、

ガス温度：80℃、

ガス流量：4L/min、

印加電圧：0~800mV]

【0035】続いて、本測定の結果を説明する。図 2 は、測定 1 の結果を説明するため、種々の水素ガス濃度における印加電圧-電流特性を示すグラフである。図 2 より、印加電圧約 400mV 以上で限界電流が流れ、又その限界電流の大きさは水素ガス濃度に応じて変化している

ことから、この水素ガスセンサを用いて水素ガス濃度の測定が可能であることが分かる。

【0036】〔実施例 1、測定 2〕次に、拡散律速部を介して第 1 電極上に導入される水素ガス量に比べて、第 1 電極側から第 2 電極側へのプロトン伝導能力を十分に大きくする方法の一例及びその効果について、以下の測定結果を参照して説明する。

【0037】〔測定 2-1〕本測定に用いた水素ガスセンサの構造について説明する。すなわち、拡散律速部のガス拡散抵抗が互いに異なる種々の上記水素ガスセンサ（図 1 参照）を作製した。詳細には、拡散律速部のガス拡散方向に対して垂直な面の断面積を変化させ、各ガスセンサの第 1 電極 3、第 2 電極 4 間に同じ印加電圧をそれぞれ印加して、第 1 電極 3、第 2 電極 4 間に流れる電流を測定した。測定条件は以下のとおりである。

【0038】＜測定条件＞

〔ガス組成：H₂=40%、CO₂=15%、H₂O=20%、N₂=bal.、

ガス温度：80℃、

ガス流量：4L/min、

印加電圧：800mV]

【0039】続いて、本測定の結果を説明する。図 3 は、測定 2-1 の結果を説明するため、拡散律速部の流れ断面積と H₂=40% 時の電流値（感度）の関係を示すグラフである。図 3 より、拡散律速部の流れ断面積が小さくなるにつれ電流値が小さくなっていることから、拡散律速部のガス拡散抵抗を大きくすることにより第 1 電極上に導入される水素ガス量を小さくすることが可能であることが分かる。

【0040】〔測定 2-2〕次に、前記測定 2-1 で使用した各ガスセンサを用い、種々の H₂O 濃度において、前記測定 2-1 と同様の測定を行った。測定条件は以下のとおりである。

【0041】＜測定条件＞

〔ガス組成：H₂=40%、CO₂=15%、H₂O=10, 20, 30%、N₂=bal.、

ガス温度：80℃、

ガス流量：4L/min、

印加電圧：800mV]

【0042】図 4 は、測定 2-2 の結果を説明するため、電流値（感度）の拡散律速部の流れ断面積（ガス拡散抵抗の大きさ）及び H₂O 濃度依存性を示すグラフである。なお、流れ断面積の大きさにより電流値（感度）の絶対値が異なるため、それぞれの流れ断面積において H₂O=10% 時の電流値（感度）を「1」として、H₂O=20% 及び 30% 時の電流値（感度）を比で表した。なお、表 1 に電流値の絶対値を示す。

【0043】

〔表 1〕

	電流値(絶対値)[A]		
	拡散律速部の断面積		
H ₂ O濃度	4. 3mm ²	2. 7mm ²	1. 4mm ²
10%(c)	7. 316 (a)	2. 097	0. 665
20%	8. 296	2. 173	0. 688
30%(d)	8. 671	2. 247	0. 693 (b)

(a): 拡散律速部のガス拡散抵抗が小さくかつプロトン伝導にとって過酷な条件--{プロトン伝導条件(A)}--における電流値、

(b): 拡散律速部のガス拡散抵抗が小さくかつプロトン伝導にとって良好な条件----{プロトン伝導条件(B)}--における電流値、

(c): プロトン伝導にとって過酷な条件、

(d): プロトン伝導にとって良好な条件。

【0044】図4より、拡散律速部の流れ断面積が小さくなるにつれH₂O濃度に対する依存程度も小さくなっていることから、拡散律速部のガス拡散抵抗を大きくし、これによって、相対的にプロトン伝導能力に余裕を持たせることにより、感度ないしセンサ検出出力のH₂O濃度に対する依存性を小さくできることが分かる。また、表1より、電流値(a)>電流値(b)であることから、拡散律速部を介して第1電極上に導入される水素ガス量から導き出されるプロトン量に比べて、第1電極側から第2電極側へのプロトン伝導能力が大きいことが分かる。また、図4に示したように、H₂O濃度=30%のときの電流値比、すなわち、電流値(d)/電流値(c)は、拡散律速部の断面積が4. 3mm²の場合には1. 185、同じく2. 7mm²の場合には1. 071、同じく1. 4mm²の場合には1. 041であった。

【0045】〔測定2-3〕次に、前記測定2-2で利用した各ガスセンサを用い、それらの感度のCO濃度に対する依存性を調べた。詳細には、種々のCO濃度において、前記測定2-2と同様の測定を行った。測定条件は以下のとおりである。

【0046】<測定条件>

〔ガス組成: H₂=40%、CO₂=15%、H₂O=25%、CO=0、1000ppm、N₂=bal.、
ガス温度: 80℃、
ガス流量: 4L/min、
印加電圧: 800mV〕

【0047】図5は、測定2-3の結果を説明するため、電流値(感度)の拡散律速部の流れ断面積(ガス拡散抵抗の大きさ)及びCO濃度依存性を示すグラフである。なお、流れ断面積の大きさにより電流値(感度)の絶対値が異なるため、それぞれの流れ断面積においてCO

=0ppm時の電流値(感度)を「1」として、CO=1000ppm時の電流値(感度)を比で表した。

【0048】図5より、拡散律速部の流れ断面積が小さくなるにつれCO濃度に対する依存程度も小さくなっていることから、拡散律速部のガス拡散抵抗を大きくし、相対的にプロトン伝導能力に余裕を持たせることによって、電極触媒であるPt上へのCO被毒の影響を低減できることが分かる。また、図5に示したように、CO=1000ppm時の電流値比、すなわち、電流値(c: CO=1000ppm)/電流値(d: CO=0ppm)は、拡散律速部の断面積が4. 3mm²の場合には0. 8785 (逆数をとると1. 138)、同じく2. 7mm²の場合には0. 9813 (逆数をとると1. 019)、同じく1. 4mm²の場合には0. 99996 (逆数をとると1. 00003)であった。

【0049】以上のように、拡散律速部のガス拡散抵抗を大きくし、相対的にプロトン伝導能力に余裕を持たせることによって、被測定ガス雰囲気中に存在するH₂O、CO等の影響を低減でき、より精度の良い水素ガス濃度の測定が可能になることが分かる。なお、上記に示したガス拡散抵抗を大きくする方法は一例であり、例えば、拡散律速部のガス拡散方向の長さを長くしたり、拡散律速部を形成する多孔質体の気孔径を小さくしたり気孔率(開気孔率)を下げてよい。

【0050】〔実施例2、測定3〕次に、第1電極上に導入される水素ガス量に比べて、プロトン伝導能力に余裕を持たせる方法の一例として、プロトン伝導能力自体を向上させた例を説明する。

【0051】本測定に用いた水素ガスセンサの構造について説明する。すなわち、第1電極及び第2電極の面積が互いに異なる種々の上記水素ガスセンサ(図1参照)を作製し、これらを用いて前記測定2-2と同様の測定を行った。

【0052】図6は、測定3の結果を説明するため、電流値(感度)の電極面積及びH₂O濃度依存性を示すグラフである。なお、それぞれの電極面積においてH₂O=10%時の電流値(感度)を「1」として、H₂O=20%及び30%時の電流値(感度)を比で表した。

【0053】図6より、電極面積を約2倍にすることに

より、プロトン伝導能力が向上して、ガスセンサ感度の H_2O 濃度に対する依存性を大きく低減できることが分かる。

【0054】〔実施例3、測定4〕次に、第1電極上に導入される水素ガス量に比べて、プロトン伝導能力に余裕を持たせる方法の1例として、第1及び第2電極のプロトン伝導層と接する側（界面）に、プロトン伝導層を構成する高分子電解質を含む溶液を塗布することによって、プロトン伝導能力を向上させた例を説明する。

【0055】本測定に用いた水素ガスセンサの構造について説明する。すなわち、第1及び第2電極のプロトン伝導層と接する側に、「Nafion」5wt%及び水と脂肪族系低級アルコールの混合溶液を塗布した上記水素ガスセンサ（図1参照）と、この混合溶液を塗布しない同水素ガスセンサを作製し、これらを用い、種々の H_2O 濃度において第1、第2電極間の抵抗を測定した。測定条件は以下のとおりである。なお、第1電極の電極面積と第2電極の電極面積は同じ面積とした。

【0056】＜測定条件＞

【ガス組成： $\text{H}_2=40\%$ 、 $\text{CO}_2=15\%$ 、 $\text{H}_2\text{O}=10\sim30\%$ 、 $\text{N}_2=bal.$ 、

ガス温度： 80°C 、

ガス流量： $4\text{L}/\text{min}$ 、

第1、第2電極間の抵抗値：印加電圧 50mV ／流れた電流値]

【0057】図7は、測定4の結果を説明するため、溶液の塗布の有無による第1、第2電極間抵抗値と H_2O 濃度の関係を示すグラフである。なお、第1、第2電極間の抵抗値は 50mV 印加時の電流値から求めた。

【0058】図7より、電極表面に所定の高分子電解質を含む溶液を塗布することにより、プロトン伝導層と電極の接触面積が増大し、広い H_2O 濃度範囲において第1、第2電極間抵抗を下げるのが可能であり、プロトン伝導能力を向上させることが可能であることが分かる。

【0059】以上のように、電極表面に高分子電解質を含む溶液を塗布して高分子電解質を含む層を形成することにより、プロトン伝導能力に余裕が生じ、これによって、被測定ガス雰囲気中に存在する H_2O 、 CO 等の影響を低減でき、より精度の良い水素ガス濃度の測定が可能になることが分かる。

【0060】また、測定2～4の結果より、拡散律速部の流れ断面積、第1及び第2電極の電極面積を最適化すると共に、電極表面に高分子電解質を含む溶液を塗布することにより、プロトン伝導能力が相対的及び絶対的に向上され、より精度の良い水素ガス濃度の測定が可能になることが分かる。

【0061】次に、本発明に係る他の水素ガスセンサの構造を説明する。この他の水素ガスセンサは、参照電極を有する点で図1に示した前記水素ガスセンサと構造が

異なっている。図8は、この水素ガスセンサの構造を説明するための要部断面図である。なお、図1と図8において、同様の機能を有する要素には同じ参照符号を付与するものとする。

【0062】図8を参照すると、この水素ガスセンサにおいては、プロトン伝導層2を挟んでプロトン伝導層2の異なる面上に、第1電極3、第2電極4がそれぞれ設置されている。そして、プロトン伝導層2の第2電極4が形成されている方の面上には、参照電極5が形成されている。さらに、第1電極3、第2電極4及び参照電極5とは、上部支持体1a、下部支持体1bによって上下からそれぞれ挟み込まれている。上部支持体1a中、第1電極3上には、拡散律速部6が形成されている。拡散律速部6は、第1電極3と被測定ガス雰囲気との間に位置するように設けられ、第2電極4は、下部支持体1b中に形成された空孔11を介して被測定ガス雰囲気に接する。参照電極5は、プロトン伝導層2と接しており、かつ被測定ガス雰囲気に直接晒されないように形成され、基準となる電位を与える。

【0063】第1電極3、第2電極4間には、リード部を介して、電源9及び電流計8が互いに直列に接続され、第1電極3、第2電極4間に電圧を印加すること、及び第1電極3、第2電極4間に流れる電流を測定することが可能とされている。一方、第1電極3と参照電極5間には、リード部を介して電位計10が接続されている。さらに、第1電極3と参照電極5間の電位差に基づいて、第1電極3、第2電極4間に印加される電圧が可変に制御されるよう、電位計10と電源9間に制御用回路が構成されている。

【0064】次に、引き続き図8を参照して、参照電極を有するこの水素ガスセンサの測定原理を説明する。

【0065】（1）拡散律速部6を通して第1電極3上に到達した水素ガスは、プロトン伝導層2を介して第1電極3と参照電極5間に、その水素ガス濃度に応じた起電力を生じさせる。

（2）第1電極3上の水素ガス濃度が一定になるよう、つまり第1電極3と参照電極5間の電位差が一定となるよう、第1電極3、第2電極4間に制御された電圧が印加される。

（3）拡散律速部6を通して第1電極3上に到達した水素ガスは、第1電極3に担持されているPt等の触媒成分による触媒作用と、第1電極3、第2電極4間への電圧の印加によりプロトンに解離される。

（4）発生したプロトンは、プロトン伝導層2を介して第2電極4の方へ伝導され、第2電極4上で再び水素ガスになって空孔11から被測定ガス雰囲気に拡散していく。このとき、第1電極3、第2電極4間に流れる電流は、上記制御された印加電圧が限界電流を与えるほど十分に大きい場合、水素ガス濃度に基本的に比例するため、この限界電流を電流計8によって検出することによ

り、水素ガス濃度測定が可能になる。

【0066】ここで、第1電極3、第2電極4間に印加される電圧は、第1電極3上の水素ガス濃度が一定になるように印加されるため、被測定ガス中の水素ガス濃度が高い場合は高い電圧が、濃度が低い場合には低い電圧といったように、それぞれの濃度において最適な電圧が印加される。また、何らかの理由により、第1電極3、第2電極4間の抵抗が上昇した場合も、印加電圧が適宜変化され、ないし変化させることができる。したがって、参照電極を有する水素ガスセンサ（図8参照）を用いることによって、より一層 H_2O 等の影響が少ない精度の良い水素ガス濃度の測定が可能になる。

【0067】〔実施例4、測定5〕次に、この参照電極を有する水素ガスセンサ（図8参照）を用いて行った測定結果を説明する。但し、この水素ガスセンサにおいて、プロトン伝導層として上述の「Nafion」を用い、第1、第2電極及び参照電極としてプロトン伝導層に接する側にPt等の触媒を担持した多孔質カーボン電極を用い、支持体として緻密なアルミナセラミックス、及び、拡散律速部として多孔質なアルミナセラミックスを用いた。

【0068】また、参照電極上の水素ガス濃度をより安定化させるために、この参照電極を自己生成基準極とした。その方法として、第1電極から参照電極へ一定な微小電流を流して、参照電極の方へプロトンを供給し、これによって参照電極上で生成した水素ガスの一部を所定の漏出抵抗部（極細な孔）を介して外部に漏出するようにした。

【0069】さらに、前記実施例1～3と同様に、拡散律速部の流れ断面積、第1及び第2電極の電極面積を最適化すると共に、第1及び第2電極のプロトン伝導層側表面に高分子電解質を含む溶液を塗布することにより、プロトン伝導能力を相対的及び絶対的に十分に大きくした。具体的には、拡散律速部の流れ断面積を $1.4mm^2$ 、第1電極及び第2電極の電極面積をそれぞれ $14mm^2$ 、 $10mm^2$ とした。

【0070】そして、種々の H_2O 濃度（被測定ガス中の H_2O 濃度）において、水素ガス濃度を変え、第1、第2電極間に流れる電流を測定した。測定条件は以下のとおりである。

【0071】＜測定条件＞

〔ガス組成： $H_2=0\sim40\%$ 、 $CO_2=15\%$ 、 $H_2O=10\sim30\%$ 、 $N_2=bal.$ 、
ガス温度： $80^\circ C$ 、
ガス流量： $4L/min$ 、
第1電極と参照電極の電位差（制御目標）： $150mV$ 、
自己生成基準極の為の一定電流： $10\mu A$ 〕

【0072】図9は、測定5の結果を説明するため、 H_2O 濃度を変化させた際の水素ガス濃度と、電流値（第1、第2電極間に流れる電流値）の関係を示すグラフで

あり、図10はそのときの印加電圧（第1、第2電極間に印加される制御電圧）を示すグラフである。

【0073】図9より、 H_2O 濃度変化が大きく変化した場合においても、広い水素ガス濃度範囲において、各電流値がほぼ一致していることから、参照電極を設置し、更に第1、第2電極間のプロトン伝導能力に十分な余裕を持たせることによって、 H_2O 等の影響が小さい精度の良い水素ガス濃度測定が可能であることが分かる。

【0074】また、図10より、水素ガス濃度の変化に追従して第1、第2電極間への印加電圧が変化しており、また、 H_2O 濃度の低下に追従して上記印加電圧が増加していることから、参照電極を設置することにより、被測定ガス雰囲気の状態、例えばガス組成が変化した場合においても、最適な電圧を第1、第2電極間に印加することが可能であることが分かる。

【0075】〔実施例5、測定6〕次に、前記の参照電極を有する水素ガスセンサ（図8参照）において、拡散律速部の気孔径（又は開口径）を変えた水素ガスセンサを用いて、ガス圧力の依存性について測定した結果を説明する。なお、この実施例5においては、以下に詳述した点以外については、前記実施例4と同様であるのでその説明を省略する。

【0076】拡散律速部は、平均気孔径がそれぞれ $0.31\mu m$ 、 $1\mu m$ である多孔質アルミナセラミックスと、開口径（直径）がそれぞれ $30\mu m$ 、 $50\mu m$ 、 $70\mu m$ である貫通孔を設けた緻密質アルミナセラミックスにより構成した。上記の気孔径及び開口径は、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いた観察により測定した。そして、種々の気孔径又は開口径の拡散律速部を有する水素ガスセンサに対して、異なるガス圧力の下で測定ガスを流して、第1、第2電極間に流れる電流を測定した。なお、拡散律速部の気孔径（開口径）の大きさにより電流値の絶対値が異なるため、圧力 $1atm$ のときの電流値を「1」とした場合の圧力 $2.5atm$ のときの電流値を電流値比とし、この比が小さいほどガス圧力依存性が小さいものとして評価した。測定条件は以下のとおりである。

【0077】＜測定条件＞

〔ガス組成： $H_2=40\%$ 、 $CO_2=15\%$ 、 $H_2O=15\%$ 、 $N_2=bal.$ 、
ガス温度： $80^\circ C$ 、
ガス流量： $4L/min$ 、
ガス圧力： $1atm$ 、 $2.5atm$ 、
第1電極と参照電極の電位差（制御目標）： $150mV$ 、
自己生成基準極の為の一定電流： $10\mu A$ 〕

【0078】図11は、測定6の結果を説明するため、ガス圧力を変化させた際の電流値比（第1、第2電極間に流れる電流値の対比）を示すグラフである。図11より、拡散律速部の気孔径（開口径）が $1\mu m$ 以上ではガス圧力の依存性が大幅に小さくなっていることが分か

る。

【0079】

【発明の効果】本発明によれば、種々の妨害ガスの存在下で、水素ガス濃度を精度良く測定することができる水素ガスセンサが提供される。また、本発明による水素ガスセンサを用いて、固体高分子型燃料電池の燃料ガス中の水素ガス濃度を精度良く測定することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る水素ガスセンサの構造を説明するための要部断面図である。

【図2】測定1の結果に係り、種々の水素ガス濃度における印加電圧－電流特性を示すグラフである。

【図3】測定2-1の結果に係り、拡散律速部の流れ断面積と $H_2=40\%$ 時の電流値(感度)の関係を示すグラフである。

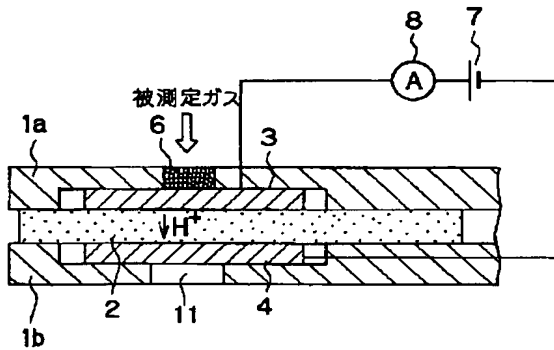
【図4】測定2-2の結果に係り、電流値(感度)の拡散律速部の流れ断面積(ガス拡散抵抗の大きさ)及び H_2/O 濃度依存性を示すグラフである。

【図5】測定2-3の結果に係り、電流値(感度)の拡散律速部の流れ断面積(ガス拡散抵抗の大きさ)及び CO 濃度依存性を示すグラフである。

【図6】測定3の結果に係り、電流値(感度)の電極面積及び H_2/O 濃度依存性を示すグラフである。

【図7】測定4の結果に係り、溶液の塗布の有無による第1、第2電極間抵抗値と H_2/O 濃度の関係を示すグラ

【図1】



フである。

【図8】本発明に係る他の水素ガスセンサの構造を説明するための要部断面図である。

【図9】測定5の結果に係り、 H_2/O 濃度を変化させた際の水素ガス濃度と、電流値(第1、第2電極間に流れる電流値)の関係を示すグラフである。

【図10】測定5の結果に係り、 H_2/O 濃度を変化させた際の水素ガス濃度と、印加電圧の関係を示すグラフである。

10 【図11】測定6の結果に係り、拡散律速部の気孔径を変化させた際の水素ガス濃度と電流値(第1、第2電極間に流れる電流値)の関係を示すグラフである。

【符号の説明】

1 a, 1 b 上部, 下部支持体

2 プロトン伝導層

3 第1電極

4 第2電極

5 参照電極

6 拡散律速部

20 7 電源

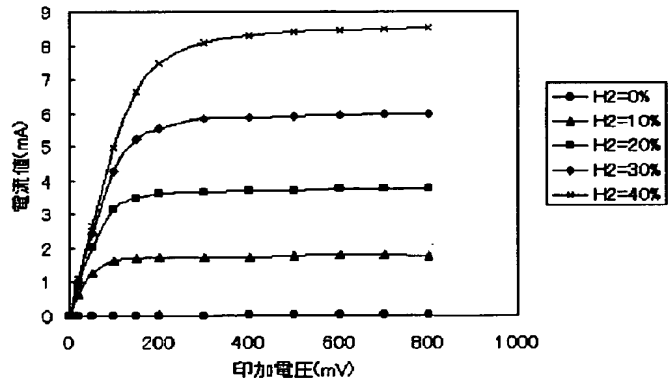
8 電流計

9 電源

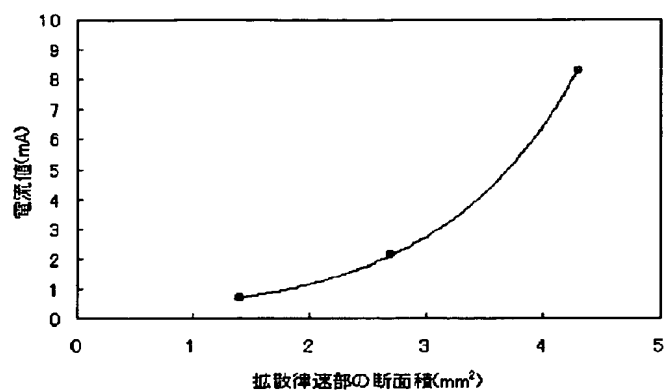
10 電位計

11 空孔

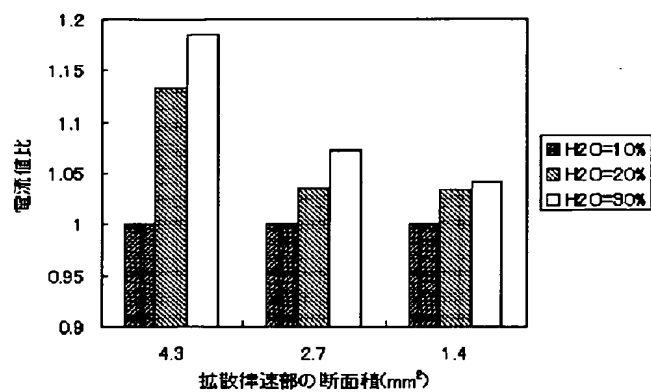
【図2】



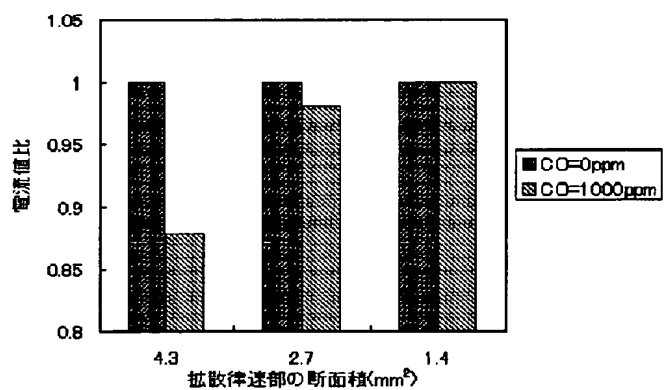
【図 3】



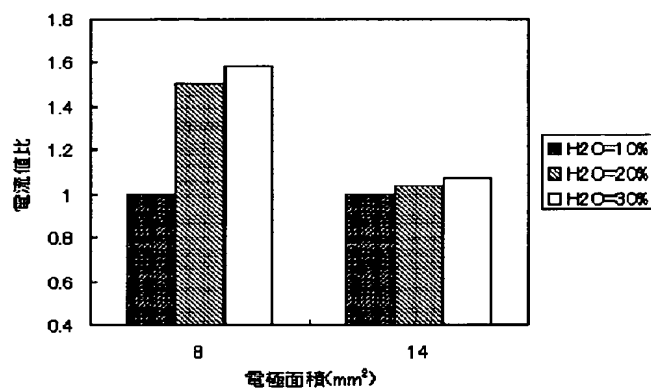
【図 4】



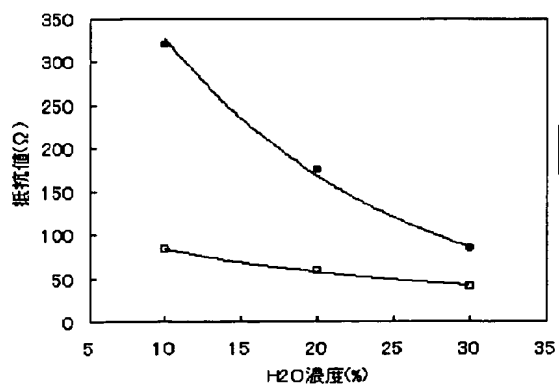
【図 5】



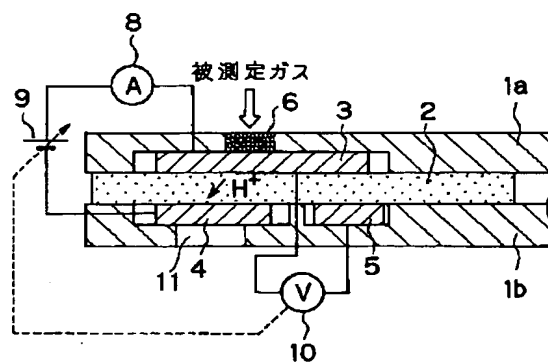
【図 6】



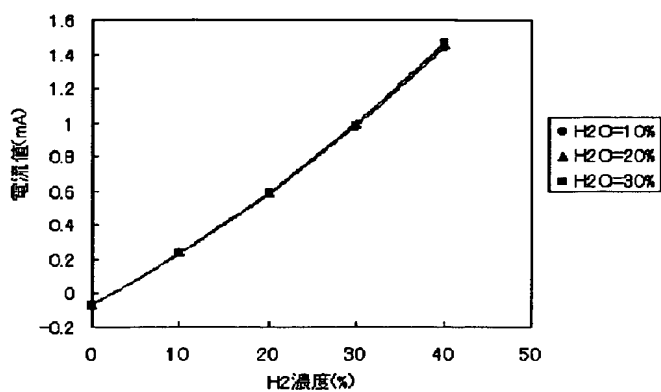
【図 7】



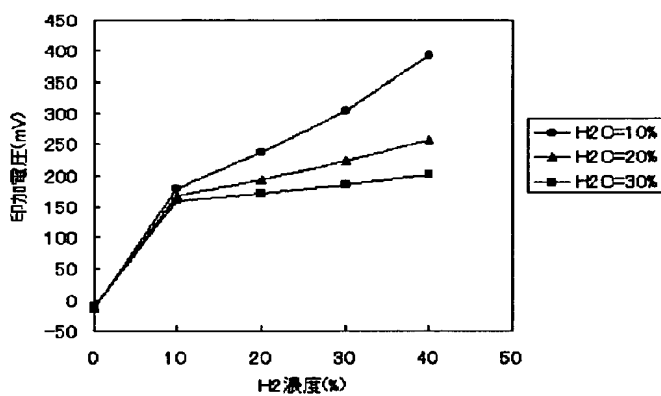
【図 8】



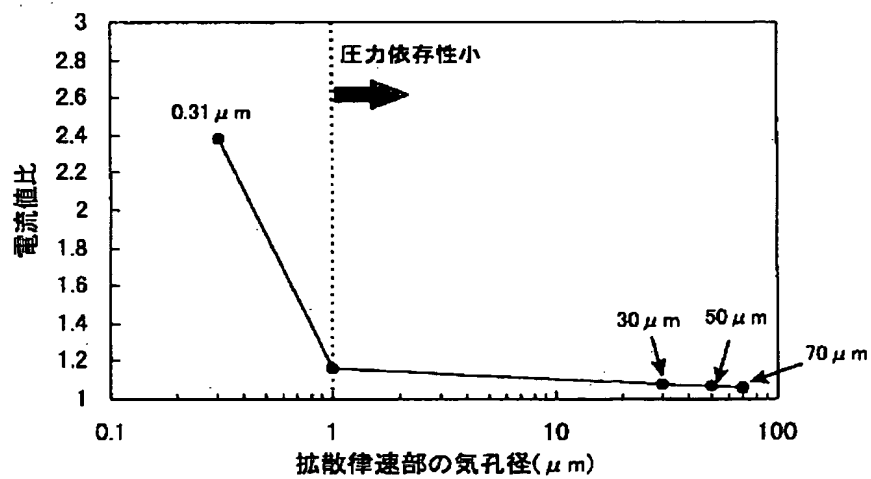
【図 9】



【図 10】



【図 11】



フロントページの続き

(72)発明者 大島 崇文
名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊
陶業株式会社内

(72)発明者 近藤 智紀
名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊
陶業株式会社内

(72)発明者 井上 隆治
名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊
陶業株式会社内

Fターム(参考) 2G004 ZA01